تأثیر نیتروژن بر ریزساختار و خواص مکانیکی و خوردگی فولادهای زنگ نزن آستنیتی بدون نیکل*

سید محسن صالحی[۱] شهرام خیراندیش[۲] سید مهدی عباسی[۳]

چکیده

مقادیر متفاوتی از نیتروژن به فولادهای زنگ نزن آستنیتی بدون نیکل پر منگنز به کمک فروآلیاژ نیتریدی اضافه شد. ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری، خواص مکانیکی توسط سختی سنجی و کشش مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین خواص خوردگی توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون بررسی شد. نتایج نشان داد که فولاد پرنیتروژن و کم نیتروژن به ترتیب دارای ساختار آستنیتی و آستنیت + فریت است. افزایش نیتروژن باعث افزایش استحکام تسلیم و استحکام کشش نهایی و سختی می شود. علاوه بر این، افزایش نیتروژن باعث کاهش چگالی جریان و جابجایی پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر می‌شود.

واژه‌های کلیدی فولادهای زنگ نزن آستنیتی، نیتروژن، خواص مکانیکی، خوردگی.

Effects of Nitrogen on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior in Nickel-Free Austenitic Stainless Steels

S. M. Salehi SH. Kheirandish S. M. Abbasi

Abstract

Different amounts of nitrogen were added to nickel-free high manganese austenitic stainless steels with addition of a nitrided ferroalloy. The microstructure was evaluated by optical microscopy and the mechanical properties were determined by macro-hardness and tensile tests. The corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and polarization. The results showed that the microstructure of high nitrogen and low nitrogen steels were austenite and ferrite and austenite, respectively. The hardness, yield strength and ultimate tensile strength of the steels increased with increasing nitrogen content. In addition, corrosion current densities decreased and corrosion potentials shifted to more positive values with increasing nitrogen content.

Key Words Austenitic Stainless Steels; Nitrogen; Mechanical properties; Corrosion.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۱/۲۳ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٤/۱۱/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: s_ms5@yahoo.com

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار، مرکز مواد فلزی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.45769

مقدمه

فولادهای زنگ نزن آستنیتی دسته وسیعی از فولادها هستند که بیشتر برای مقاومت در برابر خوردگی توسعه یافته‌اند. شکل‌پذیری عالی، چقرمگی خوب در دمای اتاق و دمای پایین، مقاومت در برابر پوسته شدن، مقاومت در برابر اکسایش و خزش در دمای بالا ازجمله ویژگی‌های این فولادها است [1، 2]. این ویژگی‌ها در کنار دارا بودن خاصیت پارامغناطیس در این دسته از فولادهای زنگ نزن آستنیتی، سبب شده این فولادها در حوزه پزشکی و به‌عنوان مواد کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [3]. مناسب‌ترین ریزساختار برای فولادهای زنگ نزن آستنیتی ریزساختاری است که شامل فقط آستنیت باشد و فاقد هرگونه ترکیبات میانی یا فریت و مارتنزیت باشد [4]. ازجمله عناصر پایدارکننده فاز آستینت، نیکل و نیتروژن است. اضافه کردن این دو عنصر موجب گسترش حلقه گاما می‌شود [2].

فولادهای زنگ‌نزن حاوی نیکل باعث ایجاد حساسیت، تورم و یا بیماری در انسان می‌شود [5]. این فولادها وقتی در معرض خوردگی قرار می‌گیرند، دوز بالایی از محصولات خوردگی (شامل یون نیکل) را تولید می‌کنند که این یون با بدن در تماس قرار می‌گیرد. این محصولات می‌توانند باعث تضعیف سلول‌هایی بشوند که در مکانیزمهای دفاع در برابر عفونت نقش دارند و همچنین باعث کاهش سرعت واکنش‌های ترمیمی بافتهای بدن گردند [6]. بر طبق مطالعات مینزل میزان نیکل در تجهیزات پزشکی باید کمتر از ۰/۲ درصد جرمی و برای استفاده از این فولاد در داخل بدن و بخش‌های حساس کمتر از ۰/۰۵ درصد باشد [7، 8]. به همین دلیل از نیتروژن به‌عنوان عنصر جایگزین نیکل استفاده می‌شود. نیتروژن به‌عنوان عنصر پایدار کننده قوی فاز آستنیت شناخته می‌شود. در تحقیقاتی نشان داده شده است [9] که قدرت پایدارکنندگی ۰/۰۵ درصد وزنی نیتروژن، معادل یک درصد وزنی نیکل است. نیتروژن باعث بهبود خواص فولادهای آستنیتی می‌شود که ازجمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: افزایش قابل توجه در استحکام بدون تأثیر زیاد در چقرمگی، بهبود خواص خوردگی، افزایش استحکام کششی در دماهای بالا و کاهش تمایل به تشکیل مارتنزیت تحت اعمال کار سرد [14-10].

به منظور پیش‌بینی ریزساختار فولاد، می‌توان از روابط (۱) و (۲) مقدار کروم و نیکل معادل را محاسبه نمود؛ سپس با قرار دادن آن در نمودار شفلر که در شکل (۱) قابل مشاهده است، می‌توان ریزساختار فولاد را پیش‌بینی نمود [10]:

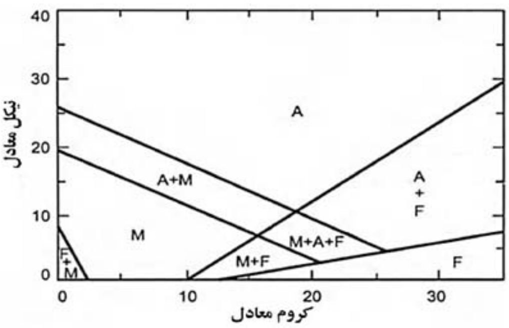
$$Ni_{eq} = Ni + Co + ۰/۵Mn + ۰/۳Cu + ۲۵N + ۳۰C \qquad (۱)$$

$$Cr_{eq} = Cr + ۲Si + ۱/۵Mo + ۰/۵V + ۵/۵Al + ۱/۷۵Ti + ۰/۷۵W \qquad (۲)$$

کمترین میزان نیتروژن حل‌شـده در فولاد برای دسـتیابی به سـاختار تماما آسـتنیتی از معادله (۳) پیروی می‌کند [9]:

$$[\%N]_{min} = -۰/۸۸(wt\%C) + ۰/۰۴۶(wt\%Cr) - ۰/۰۰۰۹(wt\%Mn) + ۰/۰۳۸(wt\%Mo) - ۰/۰۵۳(wt\%Si) + ۰/۰۸۲(wt\%Ni) - ۰/۲۰۸(wt\%Cu) - ۰/۰۳۲(wt\%W) - ۰/۲۷۸ \qquad (۳)$$

اخیرا تحقیقات زیادی بر روی فولادهای پزشـــکی انجام شده ا ست. یکی از این فولادها آلیاژ P558 ا ست [11]. این فولاد حاوی مقادیری از منگنز (۱۰ در صد) و نیتروژن (۰/۵ درصد وزنی) و مقدار کمی نیکل (کمتر از ۰/۲ در صد وزنی) ا ست. این فولاد ا ستحکام و سختی بالایی را در حالت آنیل شده دارد [11].



شکل ۱ تغییر مکان خطوط نمودار شفلر نسبت به نمودار مرسوم [۲۴]

فولاد BioDur108 با مقدار نیتروژن ۰/۹ درصد وزنی دارای استحکام تسلیم ٦۰٦ مگاپاسکال در حالت آنیل شده است [12]. درحالی‌که فولاد ۳۱٦L در حالت آنیل دارای استحکام تسلیم ۲٤۱ مگاپاسکال است [12].

در این مقاله، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی بدون نیکل با دو مقدار مختلف نیتروژن به وسیله کوره القایی تولید شد و سپس فرایند ESR برای تصفیه فولاد مورد استفاده قرار گرفت. ریزساختار و خواص مکانیکی به ترتیب توسط میکروسکوپ نوری و آزمایش کشش و سختی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین مقاومت به خوردگی فولاد توسط آزمایش پتانسیواستات مورد آزمایش قرار گرفت.

روش انجام تحقیق

ترکیب فولاد مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است. آلیاژسازی فولاد در کوره القایی صورت گرفت و سپس تصفیه مذاب در ESR (Electro Slag Remelting) انجام شد. ابعاد شمش ورودی ۳۰۰×٦۰× ٤۰ میلی‌متر و ابعاد شمش θخروجی برابر ۱۵۰×۸۰× ٦۰ میلی‌متر بود. سرباره مورد استفاده در فرایند ESR ترکیب $CaF_۲$ و $Al_۲O_۳$ به ترتیب با نسبت ۷۰ و ۳۰ درصد وزنی بود. همچنین از گاز نیتروژن به‌عنوان گاز محافظ استفاده شد.

برای نیتروژن‌دار کردن آلیاژ از فروکروم حاوی نیترید استفاده شد. ترکیب شیمیایی نیترید فروکروم در جدول (۲) آورده شده است. میزان اکسیژن و نیتروژن آلیاژ و نیترید فرو کروم توسط روش آنالیز گاز با دقت ۰/۰۲۵ppm اندازه گیری شد. همچنین آنالیز شیمیایی سایر عناصر شیمیایی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری صورت پذیرفت.

آلیاژهای تولید شده با دو درصد مختلف نیتروژن تحت عملیات نورد گرم قرار گرفت. این عملیات در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. میزان کاهش ضخامت در هر پاس نورد، حدود ۲-۱ میلی‌متر بود. به‌منظور دستیابی به ساختار یکنواخت با دانه‌بندی مناسب، آلیاژهای کارشده تحت عملیات حرارتی آنیل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفت و به‌منظور عدم تشکیل فازهای ثانویه، نمونه‌ها در آب کوئنچ شدند [۱۳]. ابتدا نمونه‌ها توسط محلول گلیسروجیا (شامل ۱۵ میلی لیتر هیدروکلرید اسید، ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید و ۱۰ میلی‌لیتر گلیسرول) اچ شده و سپس ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفت و توسط نرم‌افزار Clemex اندازه دانه محاسبه شد.

نمونه‌های کشش طبق استاندارد ASTM E8 تهیه شد و توسط دستگاه کشش Instron 8512 با سرعت ۲ میلیمتر بر دقیقه و با دقت ۰/۱ نیوتن تحت آزمایش قرار گرفت. سختی نمونه‌ها نیز به‌وسیله روش سختی سنجی ویکرز با بار ۳۰ کیلوگرم نیرو اندازه‌گیری شد.

جهت بررسی فازی نمونه‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده گردید. آنالیز پراش اشعه ایکس بر روی نمونه‌ها در حالت پولیش شده انجام گردید. آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاهX’Pert Pro MPD PANalytical با لامپ Cukα و در ولتاژ٤۰ کیلوولت انجام شد. آنالیزها در محدوده زاویه‌ای ۲θ۰ تا ۱۲۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۲٦ درجه انجام شد. جهت آنالیز داده‌های پراش اشعه ایکس از نرم‌افزار X'Pert HighScore استفاده شد.

از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات IVIUMSTAT جهت اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به دو روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده شد. آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ مگاهرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و آزمایش پلاریزاسیون در محدوده ۲۵۰- میلی‌ولت تا ۲ ولت و با سرعت روبش ۰/۰۰۱ ولت بر ثانیه انجام گرفت. محلول مورد استفاده در آزمایش خوردگی محلول رینگر است که ترکیب این محلول در جدول (۳) آورده شده است [4]. سطح در معرض خوردگی برابر ۰/۲ سانتیمتر مربع بود.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد پرنیتروژن و کم نیتروژن (درصد وزنی)

فولاد	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	Cu	S	P	Al	O	N	Fe
پر نیتروژن	۰/۰٤	۱۹/۸	۲۲/۱	-	۱/٤۰	۱/٤۱	۰/۳۲	۰/۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰٤	۰/۰۰۵۷	۱/۱۰	پایه
کم نیتروژن	۰/۰٤	۱۹/۷	۲۱/۹	-	۱/۳۸	۱/۳	۰/۳۱	۰/۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰٤	۰/۰۰۵۲	۰/۰۳	پایه

جدول ۲ ترکیب شیمیایی FeCrN

Cr	N	C	Si	P	S
۵۸–٦۵	۷–۹	۰/۰٦	۱/۵	۰/۰٤	۰/۰٤

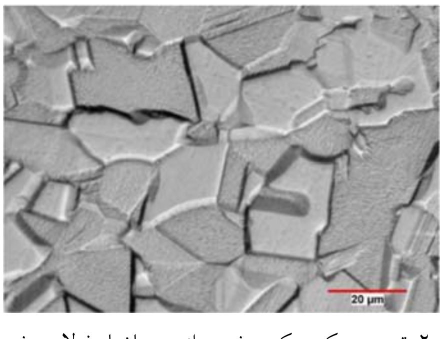
جدول ۳ نمک‌های تشکیل‌دهنده محلول رینگر برحسب گرم بر لیتر [٤]

$NaHCO_3$	$CaCl_2$	KCl	NaCl
۰/۲	۰/۲۵	۰/٤۲	٦/۵

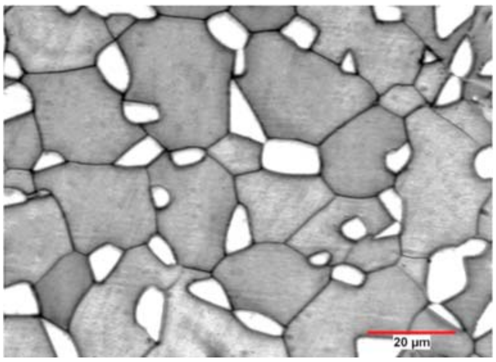
نتایج و بحث

بررسی ریزساختاری شکل (۲) و شکل (۳) ریزساختار فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن را نشان می‌دهد. ریزساختار فولاد پر نیتروژن در شکل (۲)، شامل دانه‌های هم‌محور آستنیت با اندازه دانه حدود ۵±۲۰ میکرومتر است. این ساختار شامل دوقلویی آنیلی نیز می‌شود. اساس تشکیل دوقلویی آنیلی در کریستال FCC بر مبنای کاهش انرژی مرزهای دانه در ساختار کریستالی است [14]. ریزساختار در شکل (۳) شامل دانه‌های فریت (مناطق تیره‌تر) و آستنیت (مناطق روشن‌تر) است. میانگین اندازه دانه‌های فریت در فولاد کم نیتروژن در حدود ۵±۲۵ میکرومتر و اندازه دانه‌های آستنیت در حدود ۳±۸ میکرومتر است. یکی از مکانیزمهای کاهش اندازه دانه وجود آلومینیوم در فولاد است. مکانیزم کنترل اندازه دانه‌ها بر این اساس استوار است که آلومینیوم موجود در فولاد، با نیتروژن موجود در مذاب ترکیب‌شده و تشکیل ذرات بسیار ریز و پراکنده نیترید آلومینیوم را می‌دهد. این ذرات از تحرک مرز دانه‌های آستنیت کاسته و حتی می‌توانند آن‌ها را متوقف کنند [۱۵]. به این ترتیب از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌شود.

مقدار کروم و نیکل معادل آلیاژهای پر نیتروژن و کم نیتروژن را می‌توان با استفاده از معادلات (۱) و (۲) و جدول (۱) محاسبه نمود. سپس با نقطه‌یابی این اعداد در شکل (۱)، مشاهده می‌شود که پیش بینی ریزساختار نمودار شفلر با نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری یکسان است. از طرفی با توجه به معادله (۳) کمترین مقدار نیتروژن برای فولادها در حالت آنیل ۰/۵ درصد وزنی است و چون این مقدار در فولاد پر نیتروژن محقق شده است، ریزساختار فولاد تماما آستنیتی است؛ وندرشیو و همکاران با بررسی ریزساختار فولاد $Cr_{18}Mn_{19}N_{0.9}$ مشاهده کردند که ریزساختار فولاد مورد آزمایش تماما آستنیتی است که این امر تایید کننده ریزساختار فولاد پر نیتروژن است [16]. در عوض در فولاد بدون نیتروژن به علت عدم فراهم شدن مقدار نیتروژن کافی، ساختار فولاد دوفازی شده است.

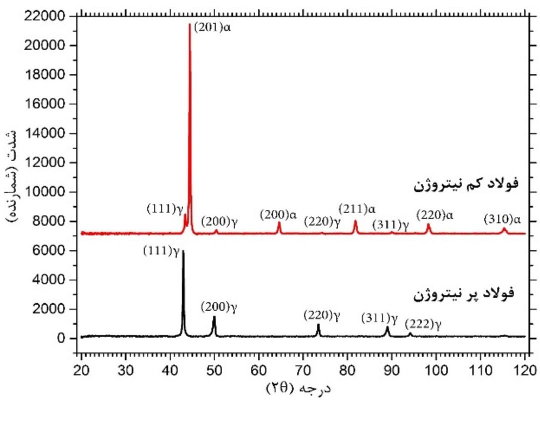


شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فولاد پر نیتروژن شامل دانه های آستنیت به همراه دوقلویی حرارتی



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار فولاد کم نیتروژن. فاز روشن‌تر، آستنیت و فاز تیره، فریت است

شکل (٤) آزمایش پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در فولاد پرنیتروژن فقط پیک‌های آستنیت و در فولاد کم نیتروژن فقط پیک‌های آستنیت و فریت مشاهده می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که پیک‌های فاز آستنیت در دو فولاد نسبت به هم تغییر موقعیت اندکی داشته است. این امر نشان دهنده اعوجاج ایجاد شده در شبکه ناشی از حل شدن نیتروژن در فضای اکتاهدرال شبکه FCC آستنیتی است. نیتروژن به‌دلیل حل شدن بین نشینی در شبکه کریستالی، بیشترین اعوجاج را در شبکه ایجاد می‌کند. میزان اعوجاج شبکه کریستالی نیتروژن ۱/۵ برابر کربن است [3]. همچنین اثری از پیک هیچ نوع فاز دیگری اعم از کاربید یا ترکیبات بین فلزی مشاهده نمی‌شود.



شکل ٤ آزمایش پراش اشعه ایکس از دو فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن

بررسی خواص مکانیکی

شکل (٥) نمودار تنش-کرنش مهندسی فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن و فولاد 316LVM را نشان می‌دهد. جدول (٤) نتایج آزمایش تنش-کرنش و سختی را بر روی فولاد های پرنیتروژن و کم نیتروژن نشان داده و این نتایج با فولادهای مشابه مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام فولاد پرنیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بسیار بیشتر است. همچنین افزایش طول فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بیشتر است و در مقایسه با فولاد 316LVM دارای استحکام بیشتر و چقرمگی کمتری است. مکانیزم غالب در افزایش استحکام فولاد پرنیتروژن، استحکام محلول جامد است. نیتروژن با ایجاد اعوجاج در شبکه کریستالی استحکام محلول جامد را افزایش می‌دهد [17].

معادله هولومان بر روی کارسختی این فولادها صادق است [18]. این معادله در زیر آمده است:

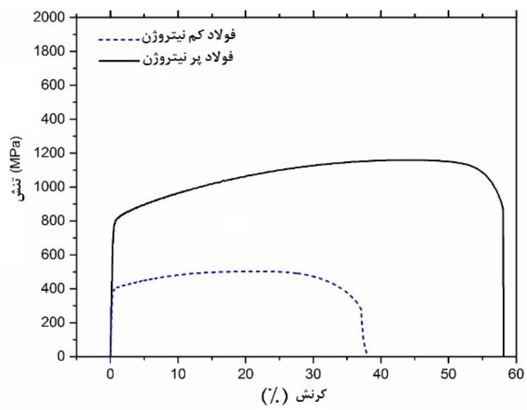
$$\sigma = k\varepsilon^{n} \qquad (٤)$$

پارامترهای n و k معادله (٤) برای دو فولاد مورد استفاده در این تحقیق در جدول (٥) آمده است. این دو پارامتر از نمودار تنش-کرنش حقیقی استخراج شده است. ضریب K توانایی آستنیت را به کار سخت شدن نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که فولاد پر نیتروژن توانایی بیشتری در کار سخت شدن دارد بدون اینکه پارگی در ماده ایجاد شود. همچنین پارامتر n نشان‌دهنده سرعت کار سختی است. بیشتر بودن این پارامتر برای فولاد پرنیتروژن نشان دهنده قابلیت بیشتر ماده به تغییر شکل قبل از گلویی شدن نسبت به فولاد کم نیتروژن است [19].

علت اصلی افزایش کارسختی فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن، افزایش قابل توجه استحکام محلول جامد فولاد پرنیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن است. در واقع عناصری که باعث ایجاد بیشترین تغییر در پارامتر شبکه آستنیت می‌شوند بیشترین تأثیر بر استحکام را دارند. نیتروژن و کربن بیشترین اعوجاج در شبکه را ایجاد می‌کنند [3]. از طرفی دیگر وجود عناصر

بین نشین (نیتروژن و کربن) باعث جلوگیری از حرکت نابجایی‌ها در آلیاژ می‌شود. این عناصر با برهم کنش با نابجایی‌ها، مانع حرکت آنها می‌شوند [20]. نابجایی‌ها در فولادهای حاوی عناصر بین نشین با مقادیر بالا، محصور شده‌اند. به همین دلیل این نابجایی‌ها توسط اتم‌های بین نشین قفل می‌شود [17]. مقدار تنش لازم برای آزاد کردن نابجایی‌ها در حدود $\frac{G}{۱۰}$ تا $\frac{G}{۵۰}$ است که این عدد بسیار بیشتر از تنش کششی نهایی است. در این شرایط مقدار تنش لازم برای جوانه زنی نابجایی جدید کمتر از آزاد کردن نابجایی‌های قفل شده است. همین امر سبب می‌شود که در استحکام تسلیم، نابجایی‌ها (به جای اینکه آزاد شوند) با جوانه زنی و رشد نابجایی‌های جدید، باعث ایجاد تغییر شکل در ماده گردد. در واقع در منطقه بعد از استحکام تسلیم کارسختی، ناشی از تقاطع نابجایی‌های ایجاد شده با انبوه نابجایی‌های قفل شده است [3].

جدول (٤) نتایج سختی سنجی برای دو فولاد پرنیتروژن و بدون نیتروژن و برخی آلیاژهای مشابه را در حالت آنیل محلولی شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول (٤) مشاهده می‌شود، سختی فولاد پر نیتروژن حدود ١٢٤ ویکرز از فولاد بدون نیتروژن بیشتر است. عناصر بین نشین باعث افزایش سختی در فولادهای آستنیتی در حالت آنیل محلولی شده است [21]. حضور کربن و خصوصا نیتروژن در هر دو فولاد باعث ایجاد اعوجاج در شبکه آستنیت شده و در اثر برهم کنش بیشتر با نابجایی‌ها باعث افزایش سختی می‌شود. همانطور که در جدول (٤) مشاهده می‌شود افزایش نیتروژن سبب افزایش سختی در آلیاژهای مشابه نیز شده است که این امر تایید کننده سختی فولادهای مورد آزمایش است.



شکل ۵ منحنی تنش-کرنش مهندسی فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن

جدول ٤ نتایج آزمایش کشش و سختی برای نمونه‌ها در شرایط آنیل محلولی شده

فولاد	استحکام تسلیم (**مگاپاسکال**)	استحکام کششی (مگاپاسکال)	درصد تغییر طول(٪)		سختی
			یکنواخت	کل	(Hv)
پر نیتروژن	۷۹۰	۱۱۶۰	٤۳	۵۷	۳۳۱
کم نیتروژن	۳۸۷	۵۰۳	۲۳	۳۷	۲۰٦
316LVM [۱۸]	۳۱۲	٦۲٤	۵٦	۷۳	۱٦۵
Cr۲۱Mn۵Ni۰/۱۷Mo۰/۰۲N۰/۲۳ (فولاد دو فازی) [۲۵]	۵٦۲	٦۸٦	–	٤۲	۲٤۰
BioDur 108 [۱۲]	٦۰۷	۹۳۱	–	٤۹	-

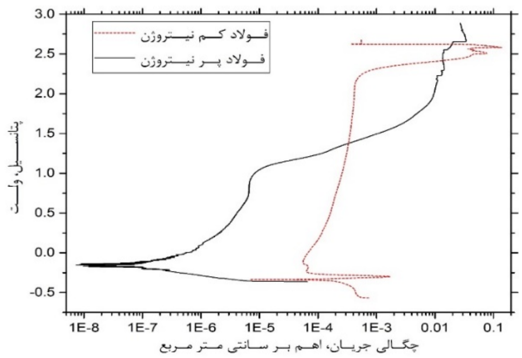
جدول ۵ پارامترهای کار سختی از رابطه هولومان محاسبه شده از نمودار تنش-کرنش حقیقی

فولاد	n	k
پر نیتروژن	۰/۲۱	۱۸۸۸
کم نیتروژن	۰/۱۳	۷۳۵

بررسی خواص خوردگی

شکل (٦) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد کم نیتروژن و پر نیتروژن را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از دو منحنی در جدول (٦) ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی جریان فولاد کم نیتروژن ۹ برابر بیشتر از فولاد پر نیتروژن است. این نشان‌دهنده سرعت خوردگی پایین‌تر فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن است. مقدار چگالی جریان در فولاد 316LVM برابر ۵/١٦٩ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع گزارش شده است [22]. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار چگالی جریان فولاد 316LVM نسبت به فولاد کم نیتروژن مورد پژوهش ۱۸برابر و نسبت به فولاد پر نیتروژن ١٦٠ برابر بیشتر است. این امر نشان از مقاومت به خوردگی بالای فولادهای پر نیتروژن در برابر خوردگی است. در فولاد کم نیتروژن به دلیل داشتن مقدار بیشتر کروم نسبت به فولاد 316LVM باعث افزایش مقاومت به خوردگی شده است. در فولاد پر نیتروژن، علاوه بر کروم، نیتروژن نیز نقش مؤثری را در کاهش سرعت خوردگی ایفا می‌کند. نیتروژن با تشکیل یون آمونیوم و به دنبال آن تشکیل ترکیبات نیتریت و نیترات، باعث کاهش خوردگی می‌شود [23]. همچنین گفته شده است که نیتروژن باعث بهبود خاصیت رویینگی در فولادها می‌شود [22]. همان‌طور که در جدول (٦) و شکل (٦) مشاهده می‌شود، افزایش نیتروژن سبب افزایش پتانسیل رویینگی و افزایش پتانسیل شکست لایه رویین شده است.

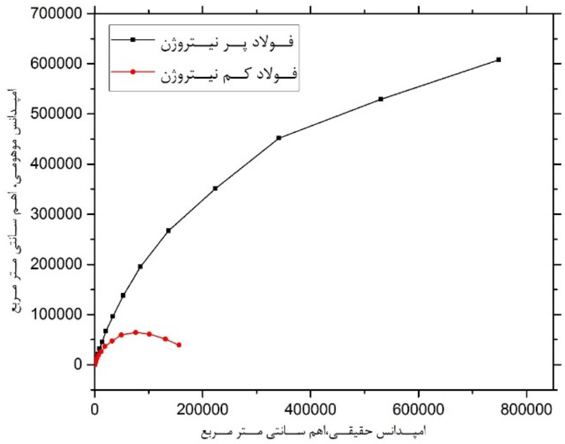
شکل (۷) منحنی نایکوئیست حاصل از طیف‌شناسی امپدانس الکتروشیمیایی دو فولاد کم نیتروژن و پرنیتروژن در محلول رینگر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در منحنی نایکوئیست هر دو فولاد فقط یک حلقه خازنی ناقص دیده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین با خواص محافظتی است. نقطه اوج فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن در فرکانس‌های بالاتری قرار دارد که این هم امر نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بالاتر فولاد پرنیتروژن است. برای مدل‌سازی نمودارهای نایکوئیست فولادهای مورد استفاده در این تحقیق از مدار معادل شکل (۸) استفاده شد. در این مدار Rct مقاومت انتقال بار، CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل مشترک فولاد/محلول است. نتایج حاصل از برون‌یابی منحنی نایکوئیست در جدول (۷) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت فولاد پرنیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن بسیار بیشتر است (حدود ۹ برابر). این روند افزایش مقاومت فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن با کاهش چگالی جریان خوردگی فولاد پر نیتروژن نسبت به فولاد کم نیتروژن در جدول (٦) مطابقت دارد.



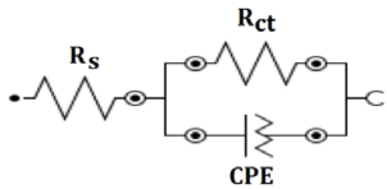
شکل ٦ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد زنگ‌نزن آستنیتی پر نیتروژن و بدون نیتروژن در محلول رینگر

جدول ۶ مقادیر اندازه‌گیری شده از منحنی پلاریزاسیون فولادهای پر و کم نیتروژن در محلول رینگر

فولاد	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	C. Rate (mm/y)	LPR (Ω)	E_{bd} (V)
کم نیتروژن	−۰/۳۷۳۷	۰/۲۷۷	۰/۰۰۳۲۵۶	۱/۳۵۶*$۱۰^{۵}$	−۰/۲۱
پر نیتروژن	−۰/۱۴۶۳	۰/۰۳۱۶	۰/۰۰۰۳۷۱	۲/۶۴*$۱۰^{۶}$	۱/۱۵



شکل ۷ نمودار نایکوئیست دو فولاد پر نیتروژن و کم نیتروژن در محلول رینگر



شکل ۸ نمودار معادل مناسب برای معادل‌سازی نمودارهای نایکوئیست

جدول ۷ نتایج به دست آمده از آزمایش امپدانس فولادهای پر نیتروژن و کم نیتروژن

فولاد	R_{ct} (ohm)	CPE (F/cm^2)	n
کم نیتروژن	۱/۷۸۳*$۱۰^{۵}$	۱/۴۵*$۱۰^{-۶}$	۰/۸۲۹۲
پر نیتروژن	۱/۶*$۱۰^{۶}$	۴/۰۱۶*$۱۰^{-۷}$	۰/۸۱۱

نتیجه‌گیری

۱- نیتروژن در فولاد پر نیتروژن باعث ایجاد ساختاری تماما آستنیتی شده است؛ درحالی‌که در فولاد کم نیتروژن به علت کم بودن این عنصر، ساختار فریتی + آستنیتی ایجاد شده است. در هر دو فولاد هیچ کاربید و یا ترکیبات بین فلزی مشاهده نشد.

۲- افزایش نیتروژن در فولاد باعث افزایش قابل‌توجه در استحکام و سختی شده است. به طوری که استحکام تسلیم و استحکام کششی برای فولاد کم نیتروژن و فولاد پر نیتروژن به ترتیب از مقدار ۳۸۷ و ۶۲۸ مگاپا سکال به مقدار ۷۹۰ و ۱۷۳۱ مگاپا سکال تغییر یافته است؛ از طرفی مقدار سختی فولاد پرنیتروژن ۱۲۴ ویکرز بیشتر از فولاد کم نیتروژن است. این امر درحالی‌که صورت گرفته است که ازدیاد طول فولاد

پرنیتروژن نســبت به فولاد کم نیتروژن نیز افزایش یافته است.

۳- افزایش نیتروژن در فولاد باعث کاهش قابل توجه سرعت خوردگی می شود. به‌طوری‌که مقدار چگالی جریان در فولاد کم نیتروژن برابر ۰/۲۷۷ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع و در فولاد پر نیتروژن برابر ۰/۰۳۱۶ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع است.

مراجع

1. Cobb H.M., "The History of Stainless Steel", ASM International, (2010).
2. Bhadeshia H.,Honeycombe R,, "Steel: Microstructure and Properties", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, (2006).
3. Gavriljuk V.G., Berns H., "High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications", Springer Berlin Heidelberg, (1999).
4. Winters G.L., Nutt M.J., "Stainless Steels for Medical and Surgical Applications", ASTM International, (2003).
5. Yang K., Ren Y., Wan P., "High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material," *Science China Technological Sciences*, Vol. 55, pp. 329-340, (2011).
6. Fontana M.G., "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Company, (1985).
7. Menzel J., Kirschner W., Stein G., "High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications," *ISIJ international*, Vol. 36, (1996).
8. Uggowitzer P.J., Magdowski R., Speidel M.O., "Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels," *ISIJ International*, Vol. 36, pp. 901-908, (1996).
9. Balachandran G., Bhatia M.L., Ballal N.B., Rao P.K., "Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels," *ISIJ International*, Vol. 41, pp. 1018-1027, (2001).
10. Klueh R.L., Maziasz P.J., Lee E.H., "Manganese as an austenite stabilizer in Fe-Cr-Mn-C steels," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 102, pp. 115-124, (1988).
11. Thomann U.I., Uggowitzer P.J., "Wear–corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels," *Wear*, Vol. 239, pp. 58-48, (2000).
12. Walter M.J., "stainless steel for medical implants," Advanced Materials & Processes, Vol. 164, pp. 84-86, (2006).
13. Jiang Z.-h., Zhang Z.-r., Li H.-b., Li Z., Qi-feng M., "Microstructural evolution and mechanical properties of aging high nitrogen austenitic stainless steels," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 17, pp. 729-736, (2010).
14. Fullman R.L., Fisher J.C., "Formation of annealing twins during grain growth," *Journal of Applied Physics*, Vol. C, pp. 1350-1355, (1951).

۱۵. گلعذار م.ع.، "اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها"، ویرایش دوم، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۵).

16. Vanderschaeve F., Taillard R., Foct J., "Discontinuous precipitation of Cr2N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel," *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 6035-6046, (1995).

17. Berns H., Gavriljuk V., Riedner S., “High Interstitial Stainless Austenitic Steels”, Springer Berlin Heidelberg, (2013).

18. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P., "Effect of nitrogen and cold working on structural and mechanical behavior of Ni-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 47, pp. 196-203, (2015).

19. Akbarpour M.R., Ekrami A., "Effect of ferrite volume fraction on work hardening behavior of high bainite dual phase (DP) steels," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 477, pp. 306-310, (2008).

20. Abbaschian R., Abbaschian L., Reed-hill R.E., “Physical Metallurgy Principles”, 4th ed., Cengage Learning, (2008).

21. Ohkubo N., Miyakusu K., Uematsu Y., Kimura H., "Effect of Alloying Elements on the Mechanical Properties of the Stable Austenitic Stainless Steel," *ISIJ International*, Vol. 34, pp. 764-772, (1994).

22. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P., "In-vitro long term and electrochemical corrosion resistance of cold deformed nitrogen containing austenitic stainless steels in simulated body fluid," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 40, pp. 455-466. (2014),

23. Shih H., “Corrosion Resistance”, InTech, (2012).

24. Lai J.K.L., Shek C.H., Lo K.H., “Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments”, Bentham Science Publishers, (2012).

25. Kumar A., "Development and Characterization of Nickel Free Duplex Stainless Steel," Master of Science Thesis, Materials Science and Engineering, Thapar University, (2008).